

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055092 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 59/14**,
C08L 63/02, C08G 59/68

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014382

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2003 (17.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02028332.1 17. Dezember 2002 (17.12.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAMER, Andreas**
[CH/CH]; Möhrlistrasse 90, CH-8006 Zürich (CH). **FIN-
TER, Jürgen** [DE/CH]; Zeunerstrasse 3, CH-8037 Zürich
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

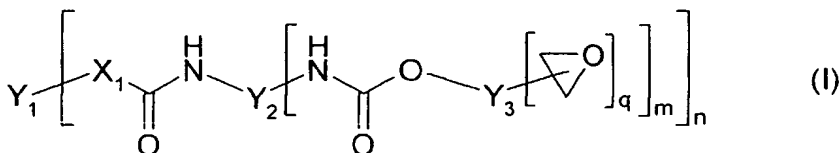
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMALLY HARDENABLE EPOXY RESIN COMPOSITION HAVING AN IMPROVED IMPACT RESISTANCE
AT LOW TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: HITZE-HÄRTBARE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTER TIEFTEMPERATUR-
SCHLAGZÄHIGKEIT



(57) Abstract: The invention
relates to compositions containing
at least one epoxide adduct A that
comprises an average of more than
one epoxide group per molecule,
at least one polymer B of formula
(I), at least one thixotropic agent
C based on a urea derivative in a

non-diffusing carrier material, and at least one hardener D for epoxy resins, which is activated at an increased temperature. Said composition is used especially as an adhesive and is provided with an extraordinarily high impact peel working value, especially at low temperatures. The invention further relates to epoxide group-terminal impact strength modifiers of formula (I), which significantly increase the impact resistance in epoxy resin compositions, particularly two-component epoxy resin compositions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Polymer B der Formel (I); mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivats in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten. Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentlichen hohen Schlagzählarbeitswert auf, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeitserhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

WO 2004/055092 A1

5

HITZE-HÄRTBARE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTER TIEFTEMPERATUR-SCHLAGZÄHIGKEIT

10

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche bei
15 tiefen Temperaturen bis -40°C gleichzeitig eine hohe Schlagzähigkeit und gute
mechanische Eigenschaften aufweisen und insbesondere als einkomponentige
Klebstoffe eingesetzt werden können, sowie Schlagzähigkeitsmodifikatoren für
Epoxidharze bei tiefen Temperaturen.

20

Stand der Technik

In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch
Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit
25 herkömmlichen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Stanzen oder
Schweißen immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch
entstehen Vorteile und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die
Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch größere Freiheiten
beim Design von Bauteilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der
30 Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen,
insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich
phosphatierten Stahlblechen, beölten Stahlblechen sowie auf verschiedenen,
gegebenenfalls oberflächenbehandelten, Aluminiumlegierungen aufweisen.
Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung

BESTÄTIGUNGSKOPIE

(Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbussen erhalten bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe im Automobilbau eingesetzt werden, ist die Beständigkeit dieser Klebstoffe gegenüber Reinigungsbädern und Tauchlackierung (sog. Auswaschbeständigkeit) von grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 90°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, sind eine hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit des Klebstoffes von grösster Wichtigkeit.

Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich zwar durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit aus. Bei schlagartiger Beanspruchung der Verklebung sind klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen, insbesondere der Automobilindustrie, bei weitem nicht genügen. Ungenügend sind diesbezüglich oft besonders die Festigkeiten bei hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen (< -10°C).

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Sprödigkeit von Epoxidklebstoffen reduziert und damit die Schlagzähigkeit erhöht werden kann: Einerseits kann das Ziel durch die Beimengung von zumindest teilvernetzten hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Weichsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten, eine gewisse Zähigkeitserhöhung erreicht werden.

Gemäss der erstgenannten Technik entsprechend der Lehre im Patent US 5,290,857 können Epoxidharze schlagzäher gemacht werden, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxidmatrix eingemischt wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in Patent US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-polymere beschrieben.

Gemäss der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,645 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit Carbonsäuren-terminierten aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden. Solche Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

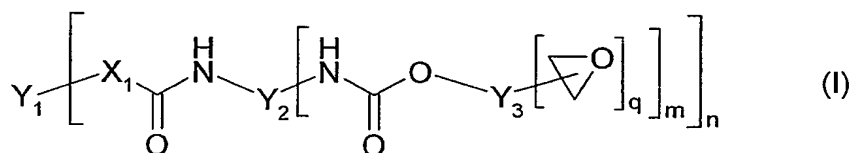
EP 0 343 676 beschreibt reaktiven Hotmelt-Epoxidklebstoff mit einem Polyurethan-Epoxid-Addukt. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Präpolymeren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharz einer OH-Funktionalität von grösser 2 derart umgesetzt, dass ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird.

Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit Elastomeren wie synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt betreffend die Zähelastifizierung beruht dabei auf der nur teilweisen Mischbarkeit der Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben. Die Einstellung dieser Überstruktur ist jedoch sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von den Prozessführung während des Härtungsprozesses sehr abhängig. Dies führt dazu, dass eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität sehr schwierig zu erreichen ist.

Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue
 5 Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharz-Zusammensetzungen zur
 Verfügung zu stellen, die insbesondere für den Einsatz bei tiefen
 Temperaturen geeignet sind. Diese Schlagzähigkeitsmodifikatoren sollen
 vorzugsweise als Bestandteil von bei Raumtemperatur stabilen,
 einkomponentigen und hitzehärtenden Zusammensetzungen, insbesondere
 10 Klebstoffen und Schmelzklebstoffen, geeignet sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz
 von mit Epoxidgruppen-terminierten polymeren Verbindungen der allgemeinen
 Formel (I) erreicht werden kann:



15 wobei $X_1 = \text{O}, \text{S}$ oder NH ist;

Y_1 für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen
 der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

20 Y_2 für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen,
 aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der
 Isocyanatgruppen steht

oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen,
 cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach
 25 Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

Y_3 für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe
 enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphati-
 schen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen steht;

sowie $q = 1, 2$ oder 3 ist; $m = 1$ oder 2 ist und $n = 2, 3$ oder 4 ist.

Es hat sich gezeigt, dass dieses Polymer der Formel (I) einen guten Schlagzähigkeitsmodifikator darstellt.

- 5 Ein besonderer Aspekt der Erfindung stellt eine Zusammensetzung dar, welche mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül sowie mindestens ein Polymer **B** der Formel (I) sowie mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial, sowie mindestens einen Härter
- 10 **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, umfasst. Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentlich hohen Schlagschälarbeitwert, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf.

- Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin
- 15 Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich mindestens einen Füllstoff **E** und/oder mindestens einen Reaktivverdünner **F** enthalten.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeits-
- 20 erhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere 1-Komponentigen hitzehärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen sowie bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

Weg zur Ausführung der Erfindung

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer **B** der Formel (I), mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter **D** für
- 30 Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Das Epoxid-Addukt **A** ist ein Epoxid-Addukt **A1** oder ein Epoxid-Addukt **A2**.

Das Epoxid-Addukt **A1** ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt **A2** ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und
5 mindestens einem Diglycidylether.

Die zur Herstellung des Epoxid-Addukt **A1** verwendete Dicarbonsäure ist vorzugsweise eine Dimerfettsäure. Als besonders geeignet gezeigt haben sich dimere C₄ - C₂₀ Fettsäuren, welche C₈ – C₄₀ Dicarbonsäuren darstellen.

Bei den Diglycidylethern handelt es sich vorzugsweise um ein
10 Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung ‚A/F‘ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare
15 Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

Das Epoxid-Addukt **A1** weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

20 Das Epoxid-Addukt **A2** ist erhältlich durch die Reaktion mindestens eines Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxy-
25 phenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Als be-
sonders bevorzugter aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon ge-
30 eignet.

Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4,-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon.

Die bevorzugten Diglycidylether sind die bereits für Epoxid-Addukt **A1** beschriebenen Diglycidylether.

Das Epoxid-Addukt **A2** weist eine eher starre Struktur auf.

- 5 Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwesenheit von Epoxid-Addukt **A1** und Epoxid-Addukt **A2** in Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1.

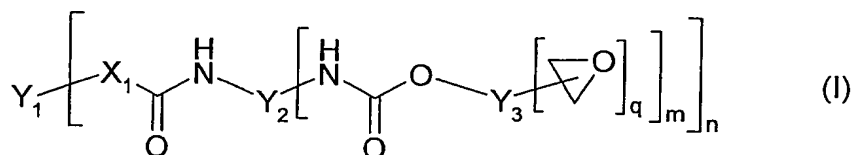
Das Epoxid-Addukt **A** weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 g/mol, vorzugsweise 900 - 4000 g/mol, insbesondere 1000 - 3300 g/mol auf. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ wird hier und im Folgenden das
10 Molekulargewichtsmittel M_n verstanden.

Die Herstellung des Epoxid-Adduktes **A** erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise. Vorteilhaft wird am Ende der Adduktierung noch eine Zusatzmenge des oder der für die Adduktierung verwendeten Diglycidylether zugegeben und als Epoxid-Addukt **A**-Vormischung eingesetzt. In dieser
15 Epoxid-Addukt **A**-Vormischung beträgt der Gesamtanteil des oder der nicht reagierten Diglycidylether 12 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 – 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtsumme der Epoxid-Addukt **A**-Vormischung.

Unter ‚Gesamtanteil‘ wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Kommen
20 beispielsweise in der Adduktierung gleichzeitig zwei verschiedene Diglycidylether vor, so ist als Gesamtanteil der Diglycidylether die Summe dieser zwei Diglycidylether zu verstehen.

Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gewichtsanteil der Epoxid-Addukt **A**-
25 Vormischung 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 – 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

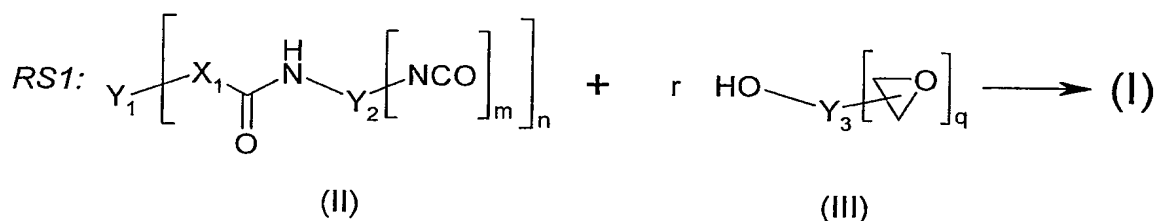
Das Polymer **B** ist durch Formel (I) darstellbar



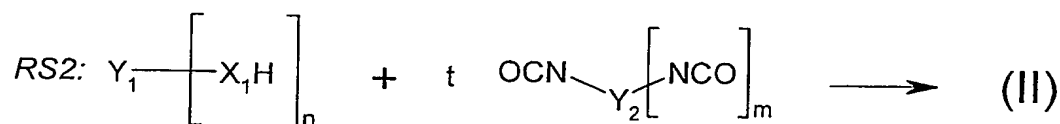
- X_1 stellt hierbei O, S oder NH dar. Y_1 steht für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen. Y_2 steht für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen. Y_3 steht für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen.

Für die Indizes q gelten die Werte $q = 1, 2$ oder 3 und für m die Werte $m = 1$ oder 2 , während für n die Werte $n = 2, 3$ oder 4 gelten.

- Das Polymer **B** der Formel (I) ist beispielsweise erhältlich durch die Umsetzung von isocyanat-terminierten Präpolymeren der Formel (II) mit Mono-hydroxy-Epoxidverbindungen der Formel (III) entsprechend der Reaktion RS1:



- Die eingesetzten isocyanat-terminierten Präpolymere der Formel (II) sind das Umsetzungsprodukt von Polyisocyanaten der Formel (V) und $X_1\text{H}$ -Gruppen tragenden Verbindungen der Formel (IV) entsprechend der Reaktion RS2:



(IV)

(V)

Die Polymere der Formel (IV) weisen Gruppen X_1H auf. Diese können unabhängig voneinander OH, SH, oder NH_2 sein. Bevorzugt ist die Hydroxyl-Gruppe.

5

Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Speziell geeignet sind Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 – 30'000 g/mol, Polyoxybutylendiole und -triole, Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 – 8'000 g/mol, sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

-Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole;
-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentyl-

glykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton;

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

Vorteilhaft sind die Polymere der Formel (IV) di- oder höherfunktionelle Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 600 bis 6000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise von 700 bis 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Blockpolymeren, Polybutylenglycolen, hydroxylterminierte Polybutadien, hydroxylterminierte Polybutadien-co-Acrylnitril, hydroxylterminierte synthetische Kautschuke und Gemische dieser genannten Polyole.

Im Weiteren können als Polymere der Formel (IV) auch mit di- oder höherfunktionellen aminterminierten Polyethylenethern, Polypropylenethern, Polybutylenethern, Polybutadienen, Polybutadien/Acrylnitrilen sowie weiteren aminterminierten synthetischen Kautschuken oder Gemischen der genannten Komponenten verwendet werden.

Als Polymere der Formel (IV) sind insbesondere bevorzugt α,ω -Polyalkylenglykole mit C_2 - C_6 -Alkylengruppen oder mit gemischten C_2 - C_6 -Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Hydroxylgruppen-terminierte Polyoxybutylene.

Die Polyisocyanate der Formel (V) sind Diisocyanate oder Triisocyanate. Geeignete Diisocyanate aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate, insbesondere handelsübliche Produkte wie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)- bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI), Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H_{12} MDI), p-Phenyldiisocyanat (PPDI), m-Tetramethylxylylen diisocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, MDI oder TDI.

Geeignete Triisocyanate sind Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen Absatz beschriebenen Diisocyanate.

Eine weitere Möglichkeit für Y_1 sind kettenverlängerte Reste von Molekülen nach Entfernung der X_1H -Gruppen, die formell durch eine Reaktion ähnlich dem Schema *RS2* zwischen den bereits oben erwähnten Di- oder Triolen und/oder Di- oder Triaminen sowie den bereits erwähnten Di- oder Triisocyanaten erhältlich sind. Durch Variation von *t* Schema *RS2*, respektive der Stöchiometrie, gibt es hierfür zwei Möglichkeiten.

Einerseits können durch einen Überschuss der X_1H -Gruppen bezogen auf die NCO-Gruppen OH-funktionelle Polymere mit unterschiedlich langen Ketten erhalten werden. Solche kettenverlängerte Polyole oder Polyamine der Formel (IV) enthalten Urethan- oder Harnstoff-Gruppen in der Kette und können mit anderen Di- oder Triisocyanaten weiter umgesetzt werden, so dass Polymere der Formel (II) entstehen.

Andererseits können durch einen Unterschuss der X_1H -Gruppen bezogen auf die NCO-Gruppen NCO-funktionelle Polymere der Formel (II) mit unterschiedlich langen Ketten erhalten werden.

Die Kettenlänge und Vernetzungsgrad dieser Kettenverlängerten Polymere der Formel (II) ist sehr stark abhängig vom Verhältnis $[X_1H]/[NCO]$.

Die Ketten sind umso länger je näher dieses Verhältnis bei 1 ist. Es ist dem Fachmann klar, dass zu lange Ketten beziehungsweise zu hoher Vernetzungsgrad zu nicht mehr verwendbaren Polymeren führen würde.

Für die Kettenverlängerung werden insbesondere Diole oder Diamine
5 und Diisocyanate bevorzugt.

Die Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) weist 1, 2 oder 3 Epoxygruppen auf. Die Hydroxidgruppe dieser Monohydroxy-Epoxidverbindung (II) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

10

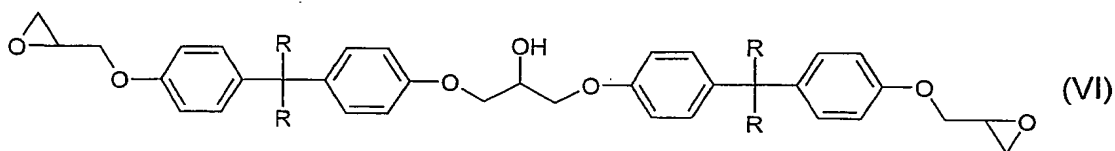
Zur Umsetzung der so erhaltenen endständigen Isocyanate können entsprechende Mengen monohydroxylhaltigen Epoxide der Formel (III) eingesetzt werden. Von der Stöchiometrie, welche in Reaktionsschema RS1 durch $r = m \cdot n$, entsprechend einem Verhältnis $[\text{OH}]/[\text{NCO}] = 1$, gegeben ist,
15 kann jedoch abgewichen werden. Das Verhältnis $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ beträgt 0.6 bis 3.0, vorzugsweise 0.9 bis 1.5, insbesondere 0.98 bis 1.1.

Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von mehrfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxy-epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produktgemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind
20 Trimethylolpropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropan-triglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerin-triglycidylether), Pentaerythrittriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropandiglycidylether, welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropan-triglycidylether vorkommt, verwendet.

30 Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der β -Hydroxyether der Formel (VI), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen hergestellt aus Bis-

phenol-A ($R = CH_3$) und Epichlorhydrin zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden β -Hydroxyether, die bei der Reaktion von Bisphenol-F ($R = H$) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.

5



Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer β -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Unterschuss von einwertigen Nukleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.-Aminen, eingesetzt werden.

Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (III) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Präpolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einsetzen zu müssen.

Das Polymer **B** weist vorteilhaft einen elastischen Charakter auf und ist weiterhin vorteilhaft in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar.

20

Das Polymer **B** kann bei Bedarf und je nach der resultierenden Viskosität mit weiteren Epoxidharzen verdünnt werden. Bevorzugt sind hierzu Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F, aber sowie die weiter unten beschriebenen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner **F**, insbesondere Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether und Trimethylolpropantriglycidylether.

25

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Polymeren **B** 5 – 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

5 Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes
10 Polyurethanpräpolymer **C1**, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolyols mit IPDI und anschliessender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit Caprolactam.

Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch
15 durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

20 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt vorteilhaft 5 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**.

25 Die erfindungsgemässe Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind katalytisch
30 wirksame substituierte Harnstoffe wie 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron)

oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

- 5 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters **D** 1 – 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung
10 zusätzlich mindestens einen Füllstoff **E**. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln,
15 Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff **E** sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs **E** 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der
20 gesamten Zusammensetzung.

 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner **F**. Bei diesen Reaktivverdünnern **F** handelt es sich
25 insbesondere um:

 - Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₄ - C₃₀ Alkoholen, z.B. Butanoglycidylether, Hexanoglycidylether, 2-Ethylhexanoether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilyl-
30 glycidylether etc.

 - Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₂ - C₃₀

Alkolen, z.B. Äthylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- 5 - Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.
- 10 - Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.
- 15 - Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.
- Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoesäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester
- 20 von dimeren Fettsäuren etc.
- Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.
- 25 Besonders bevorzugt sind Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.
- Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden
- 30 Reaktivverdünners F 1 – 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Es hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemässe Zusammensetzung sich besonders erfolgreich als einkomponentige Klebstoffe eignen. Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit sowohl bei höheren
5 Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen 0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt. Unter hitzestabilen Materialien werden Mate-
rialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil
10 sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen
15 Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl insbesondere elektrolytisch verzinkter, feuerverzinkter, beölter Stahl, Bonazink-beschichteter Stahl, und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

20

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher sowie tiefer Einsatztemperatur erreicht werden.

Ein solcher Klebstoff wird zuerst mit den zu verklebenden Materialien
25 bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und anschliessend typischerweise bei einer Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, ausgehärtet.

Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemässen Zusammen-
30 setzung neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschich-
tungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders naheliegend sind verwandte Anwendungen in

Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

Die mittels einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebten
5 Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 100°C und –40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und –40°C, insbesondere zwischen 50°C und –40°C zum Einsatz.

Die Zusammensetzungen weisen typischerweise Bruchenergie,
10 gemessen nach DIN 11343, von mehr als 10J bei 0°C, sowie bevorzugt mehr als 1.0 J bei –40°C auf. Insbesondere bevorzugt sind Bruchenergien von mehr als 11.5 J bei 0°C und bei –40°C von mehr als 1.5 J.

In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis
15 der erfindungsgemässen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden zusätzlich die beim Epoxid-Addukt **A** entstehenden Hydroxygruppen mit Polyisocyanat, beziehungsweise einem Polyisocyanat-Präpolymer, umgesetzt. Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine Warmapplikation erforderlich.

20 Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind neue Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I), deren detaillierte Konstitution und Wege zur Herstellung bereits weiter vorne beschrieben worden sind.

Es hat sich gezeigt, dass diese Epoxidgruppen-terminierte
25 Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) epoxidharz-haltigen Zusammensetzungen beigefügt werden können. Neben den bereits beschriebenen hitzehärtenden 1-Komponenten Zusammensetzungen eignen sie sich auch sehr gut bei 2- oder Mehr-Komponenten Epoxidharzzusammensetzungen, insbesondere für solche, deren zweite Komponente ein Amin- beziehungsweise
30 ein Polyaminhärter darstellt. Die Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) werden der Härterkomponente zugegeben, wobei ein oder mehrere Addukte gebildet werden, oder, vorzugsweise, derjenigen Komponente zugegeben, welche das Epoxidharz enthält. Weitere, weniger

bevorzugte, Möglichkeiten sind die Zugabe eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators direkt bei der Applikation oder die Zugabe als Bestandteil einer dritten oder weiteren Komponente bei der Applikation.

Die Aushärtungstemperatur solcher 2- oder Mehr-Komponenten-
5 Epoxidharzzusammensetzungen ist vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C, insbesondere zwischen 15°C und 50°C. Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) eignen sich insbesondere als Zusatz zu 2-Komponenten Epoxidharzklebstoffen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit ist hierbei nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt.

10

Diese Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe, werden unmittelbar vor der Applikation mit einem 2- oder Mehr-Komponentenmischgerät auf die zu kontaktierenden Materialien aufgetragen. Solche 2- oder Mehrkomponentenklebstoffe können sowohl im Automobilbau als auch im
15 Transportmittelbau (Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge) oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen, aber auch im Bausektor beispielsweise als versteifende Strukturklebstoffe (u.a. Verbundwerkstoffe etc.) eingesetzt werden.

20

Beispiele

Im folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind
25 in Tabelle 1 aufgelistet.

Allgemeine Herstellung des Epoxidadduktes **A** beziehungsweise der Epoxid-Addukt **A**-Vormischung:

Beispiel für Epoxid-Addukt A-Vormischung: A-VM1

30

Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration

von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch **A** zusätzlich 187.0 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniquema
Triphenylphosphin	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (=DGEBA)	Vantico
Polypropylenglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (=Dicy)	Degussa
Isophoron-diisocyanat (=IPDI)	Degussa-Hüls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (=MDI)	Bayer
Hexandiol diglycidylether	Prümmer
Alcupol® D-2021 (Difunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalent- gewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Repsol
Desmophen 3060 BS (Trifunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalent- gewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Bayer
PolyTHF 1000 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalent- gewicht = 500 g/OH-Equivalent)	BASF
PolyTHF 2000 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalent- gewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	BASF
Poly bd® R45 HT (Hydroxylterminiertes Polybutadien, OH-Equivalent- gewicht = ca. 1200 g/OH-Equivalent)	Atofina
Struktol Polydis® 3604 (Nitrilkautschukmodifiziertes Epoxidharz (Epoxidgehalt 3.0 eq/kg)	Schill + Seilacher

Tabelle 1

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxylhaltigen Epoxides

Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent US 5,668,227, Beispiel 1 aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein
5 gelbliches Produkt mit Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen werden, dass Trimethylolpropandiglycidylether zu wesentlichen Anteilen in Trimethylolpropantriglycidylether und vorliegt.

10

Im Folgenden werden unterschiedliche Beispiele der Herstellung des Polymers **B** der Formel (I) gezeigt.

Beispiel 1 eines Polymers **B**: **B-01**

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten
15 unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Anschliessend wurden 123.7 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der
20 Formel (III) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.5 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Präpolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 3.15 eq/kg erhalten.

25

Beispiele 2 - 5 eines Polymers **B**: **B-02** bis **B-05**

Die in Tabelle 2 zusammengefassten, beispielhaften Epoxidgruppen-terminierten Polymers **B**, bezeichnet als **B-02** bis **B-05**, wurden auf der Basis von unterschiedlichen Polyolen bzw. Polyolgemischen gemäss untenstehender
30 Tabelle in gleicher Weise synthetisiert, wie sie für Beispiel **B-01** beschrieben ist. Die Menge des zur Terminierung der endständigen NCO-Gruppen benötigten Trimethylolpropanglycidylethers wurde exakt dem nach der ersten Synthesestufe erreichten NCO-Gehalt angepasst. Die zur Verdünnung zugegebe-

ne Menge DGEBA wurde bei allen Präpolymeren mit 1/3 der Masse des in der ersten Synthesestufe hergestellten, NCO-endständigen Präpolymers berechnet.

5 Beispiel 6 eines kettenverlängerten Polymers B: B-06

Beispiel 6 **B-06** ist ein Beispiel eines Polymeren **B**, bei welchem das Y₁-basierende Polymer ein kettenverlängertes Diol darstellt.

200 g PolyTHF 1000 (OH-Zahl 114 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 73.5 g IPDI und
 10 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Dies entspricht einem molaren [NCO]/[OH] Verhältnis von 1.6 / 1 und führt, wie bereits beschrieben, zu einer Kettenverlängerung des entstehenden Polymers. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 4.9% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 5.1%). Anschliessend wurden 186.1 g des
 15 oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (III) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3.5h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 91.2 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Präpolymers). So wurde ein klares Produkt
 20 mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 3.50 eq/kg erhalten.

Beispiel Nr.	Eingesetzte Polyole (Formel (IV))	Hydroxylzahl (mg/g KOH)	End-EP-Gehalt (eq/kg)
B-01	PolyTHF 2000	57.5	3.15
B-02	Desmophen 3060 BS	55.5	3.10
B-03	Desmophen 3060 BS / Poly Bd® R45 HT (w/w-Verhältnis 8/2)	53.5	3.13
B-04	Alcupol® D-2021	56.0	3.15
B-05	PolyTHF 2000 / Poly Bd® R45 HT (w/w-Verhältnis 8/2)	55.5	3.13
B-06	PolyTHF 1000	114	3.50

Tabelle 2

Thixotropiermittel C

Als Beispiel für ein Thixotropiermittel **C** auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial wurde ein gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Polyurethan-Präpolymer mit
5 oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

Trägermaterial: Blockiertes PolyurethanPräpolymer C1:

600.0 g eines Polyetherpolyols (3000 g/mol; OH-Zahl 57 mg/g KOH) wurden unter Vakuum und Rühren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanat-
10 terminierten Präpolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethan-Präpolymer:

15 Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Präpolymeres eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Rühren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten Präpolymers zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde
20 die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1% aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 20%).

Beispiel-Zusammensetzungen

25 Als Beispiele wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 3 hergestellt.

Als Vergleich Referenz zu den erfindungsgemässen Beispielzusammensetzungen wurden als nicht erfindungsgemässen Beispiele **Ref-01** der hochstrukturelle Epoxidklebstoff Betamate-1493 (kommerziell erhältlich von
30 Dow-Automotive, Freienbach, Schweiz) sowie **Ref-02** bis **Ref-04** herangezogen.

Die Klebstoffe wurden nach Applikation auf elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten erst nach Abkühlung des Klebstoffes auf Raumtemperatur.

5

Prüfmethoden:**Zugscherfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

10

Schlagschälarbeit (ISO 11343)

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss DIN 11343) angegeben.

15

	Ref-01	Ref-02	Ref-03	Ref-04	Z-01	Z-02	Z-03	Z-04	Z-05	Z-06
A-VM1 [g]		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
Zusatz DGEBA[g]				3.3						
Polydis® 3604 [g]			18.0							
B-01 [g]					18.0					
B-02 [g]						18.0				
B-03 [g]							18.0			
B-04 [g]								18.0		
B-05 [g]									18.0	
B-06 [g]										18.0
C [g]		21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
Zusatz blockiertes Präpolymer(C1)[g]				14.7						
Dicyanamid (D) [g]		3.4	3.9	3.4	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0
Füllstoffgemisch (E) [g]		22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Hexandioldiglyci- dylether (F) [g]			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ED-506(F) [g]		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZSF [MPa]	19.9	21.2	20.5	15.8	19.8	18.8	19.2	19.6	19.1	20.7
BE ¹ bei 50°C [J]	18.0	14.0	12.3	8.8	14.3	12.9	13.6	14.9	13.6	14.5
BE ¹ bei 23°C [J]	17.8	11.2	9.6	7.4	14.4	13.0	13.2	13.2	14.0	14.7
BE ¹ bei 0°C [J]	16.2	5.8	6.3	6.4	14.0	12.4	12.9	12.0	12.9	13.5
BE ¹ bei -20°C [J]	4.2	2.4	2.1	2.1	11.9	10.5	9.4	7.4	9.8	9.2
BE ¹ bei -40°C [J]	0.5	0.4	0.2	0.4	6.0	2.6	4.1	1.6	4.0	3.5

Tabelle 3. Zusammensetzungen und Resultate.

¹BE =Bruchenergie

Resultate

Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabelle 3 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen die Kombination von hoher Festigkeit und hoher Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei
5 tiefen Temperaturen bis -40°C erreicht werden können.

Das Referenzbeispiel **Ref-01** zeigt zwar gute Schlagzähigkeitsfestigkeiten bei Temperaturen über 0°C , weist aber bei tiefen Temperaturen, d.h. unter 0°C im Vergleich zu den erfindungsgemässen Klebstoffen bedeutend tiefere Werte auf.

10 Das Referenzbeispiel **Ref-02** unterscheidet sich von den erfindungsgemässen Beispielen im Wesentlichen durch die Abwesenheit des Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators der Formel (I). Die Resultate zeigen, dass zwar die Zusammensetzung zwar bei 50°C vergleichbare Schlagzähigkeitsfestigkeiten wie die erfindungsgemässen
15 Zusammensetzungen aufweist, bei tieferen Temperaturen, insbesondere 0°C und tiefer, jedoch massiv schlechter als diese ist.

Das Referenzbeispiel **Ref-03** beinhaltet ein kommerziell erhältliches Epoxidgruppen-terminiertes Poly-butadien-Acrylnitril-Copolymer versetzt. Die Resultate zeigen jedoch, dass die Schlagzähigkeitsfestigkeiten unter 50°C
20 deutlich schlechter als die der erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind.

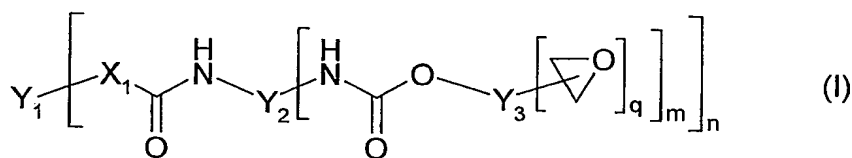
Das Referenzbeispiel **Ref-04** unterscheidet sich von **Ref-02** im Wesentlichen dadurch, dass es doppelt soviel blockiertes Polyurethan-Präpolymer des Thixotropiermittels enthält. Die Resultate zeigen aber jedoch, dass dies trotz seines flexibilisierenden Charakters keineswegs förderlich für
25 die Schlagzähigkeitsfestigkeiten ist.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen **Z-01** bis **Z-06** zeigen alle gute Bruchenergien. Besonders vorteilhaft sind diese Werte bei Temperaturen zwischen 0°C und -40°C .

Patentansprüche**1. Zusammensetzung umfassend**

mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;

mindestens ein Polymer **B** der Formel (I)



wobei

$X_1 = \text{O}, \text{S}$ oder NH ist;

Y_1 für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

Y_2 für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht, oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

Y_3 für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

$q = 1, 2$ oder 3 ist;

m = 1 oder 2 ist;

n = 2, 3 oder 4 ist;

5

mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

sowie

10

mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
15 das Epoxid-Addukt **A**, erhältlich ist aus der Reaktion

von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether;

oder

20 von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens eine dimere C4 - C20 Fettsäure, ist und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,
30 dass der aromatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Di-

hydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

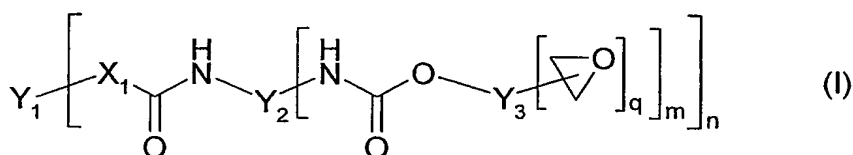
5

5. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B** elastisch ist.
6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B** in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbar ist.
7. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $n=2$ oder 3 ist.
- 15 8. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Y_1 in Formel (I) zugrunde liegende Polymer ein α,ω -Polyalkylenglykol mit C_2 - C_6 -Alkylengruppen oder mit gemischten C_2 - C_6 -Alkylengruppen ist, welches mit Amino-, Thiol- oder,
20 bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert ist.
9. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Y_1 in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein OH-Äquivalenzgewicht von 600 – 6'000 g/OH-Äquivalent,
25 insbesondere von 700 – 2200 g/OH-Äquivalent ist.
10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $m=1$ ist, und das Y_2 in Formel (I) zugrunde liegende Diisocyanat bevorzugt HDI, IPDI, MDI oder TDI ist.
- 30 11. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil aller Polymere **B** der Formel (I) zwischen 5 und 40 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 7 und

30 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt.

- 5 12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittels **C** ein blockiertes Polyurethanpräpolymer ist.
- 10 13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel **C** das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Diisocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.
- 15 14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 20 15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5– 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**, beträgt.
- 25 16. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter **D** ein latenter Härter ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine und Aminoguanidine.
- 30 17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters **D** 1 – 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff **E** vorhanden ist.
- 5 19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs **E** 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 10 20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppen-tragender Reaktivverdünner **F** vorhanden ist.
21. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, 15 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Aushärtung eine Tieftemperatur-Bruchenergie gemessen nach DIN 11343 von mehr als 10 J bei 0°C und bevorzugt mehr als 1.0 J bei -40°C, aufweist.
22. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator der Formel (I)



20

wobei

 $X_1 = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$ oder ist;

25

Y_1 für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

Y₂ für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht,
oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von
5 aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

Y₃ für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen,
10 aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

q = 1, 2 oder 3 ist;

15 m = 1 oder 2 ist;

n = 2, 3 oder 4; bevorzugt 2 oder 3, ist.

23. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss
20 Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein α,ω -Polyalkylenglykol mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆-Alkylengruppen ist, das mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert ist.

25 24. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein Diol oder Triol mit einem OH-Äquivalenzgewicht von 600 – 6'000 g/mol, insbesondere von 700 – 2200 g/OH-Äquivalent ist.

30

25. Verwendung eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators gemäss einem der Ansprüche 22 bis 24 in einem einkomponentigen hitzehärtenden Epoxidharzklebstoff.

26. Verwendung eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators gemäss einem der Ansprüche 22 bis 24 in einem zweikomponentigen Epoxidharzklebstoff.
- 5
27. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 als einkomponentiger Klebstoff.
28. Verwendung gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der
10 Klebstoff für das Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.
29. Verwendung gemäss Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbauklebstoff im Automobilbau verwendet wird.
- 15
30. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 kontaktiert werden und einen Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 100
20 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst.
31. Verwendung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 21 kontaktiert werden und dass die verklebten Materialien bei
25 Temperatur zwischen 100°C und –40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und –40°C, insbesondere zwischen 50°C und –40°C eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G59/14 C08L63/02 C08G59/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 505 283 A (DALHUISEN ALBERT J) 7 April 1970 (1970-04-07) claims ---	1-31
A	DE 197 51 143 A (SIKA CHEMIE GMBH) 28 May 1998 (1998-05-28) claims ---	1-31
A	US 6 207 733 B1 (MUELLER FRIEDRICH ET AL) 27 March 2001 (2001-03-27) claims; examples ---	1-31
A	EP 0 343 676 A (GRACE W R & CO) 29 November 1989 (1989-11-29) claims --- -/--	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2004

Date of mailing of the international search report

07/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14382

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 077 884 A (HESS MICHAEL ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20) claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14382

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3505283	A	07-04-1970	US 3505284 A	07-04-1970
DE 19751143	A	28-05-1998	DE 19751143 A1	28-05-1998
			AU 5482298 A	03-07-1998
			CA 2242975 A1	18-06-1998
			WO 9825988 A1	18-06-1998
			EP 0883638 A1	16-12-1998
			JP 2000504372 T	11-04-2000
			US 6077884 A	20-06-2000
US 6207733	B1	27-03-2001	AT 407748 B	25-05-2001
			AT 80298 A	15-10-2000
			AT 258944 T	15-02-2004
			DE 59908444 D1	11-03-2004
			EP 0957121 A2	17-11-1999
EP 0343676	A	29-11-1989	US 4962138 A	09-10-1990
			AT 122065 T	15-05-1995
			AU 3515089 A	30-11-1989
			DE 68922434 D1	08-06-1995
			DE 68922434 T2	07-09-1995
			EP 0343676 A2	29-11-1989
			ES 2070865 T3	16-06-1995
			JP 2051579 A	21-02-1990
			JP 2691021 B2	17-12-1997
			KR 130893 B1	20-04-1998
			NZ 229299 A	28-05-1991
			US 5079094 A	07-01-1992
			ZA 8904010 A	28-02-1990
US 6077884	A	20-06-2000	AU 5482298 A	03-07-1998
			CA 2242975 A1	18-06-1998
			DE 19751143 A1	28-05-1998
			WO 9825988 A1	18-06-1998
			EP 0883638 A1	16-12-1998
			JP 2000504372 T	11-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14382

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/14 C08L63/02 C08G59/68

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 505 283 A (DALHUISEN ALBERT J) 7. April 1970 (1970-04-07) Ansprüche ---	1-31
A	DE 197 51 143 A (SIKA CHEMIE GMBH) 28. Mai 1998 (1998-05-28) Ansprüche ---	1-31
A	US 6 207 733 B1 (MUELLER FRIEDRICH ET AL) 27. März 2001 (2001-03-27) Ansprüche; Beispiele ---	1-31
A	EP 0 343 676 A (GRACE W R & CO) 29. November 1989 (1989-11-29) Ansprüche ---	1-31
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ellrich, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14382

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 6 077 884 A (HESS MICHAEL ET AL)</p> <p>20. Juni 2000 (2000-06-20)</p> <p>Ansprüche</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14382

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3505283	A	07-04-1970	US	3505284 A	07-04-1970
DE 19751143	A	28-05-1998	DE	19751143 A1	28-05-1998
			AU	5482298 A	03-07-1998
			CA	2242975 A1	18-06-1998
			WO	9825988 A1	18-06-1998
			EP	0883638 A1	16-12-1998
			JP	2000504372 T	11-04-2000
			US	6077884 A	20-06-2000
US 6207733	B1	27-03-2001	AT	407748 B	25-05-2001
			AT	80298 A	15-10-2000
			AT	258944 T	15-02-2004
			DE	59908444 D1	11-03-2004
			EP	0957121 A2	17-11-1999
EP 0343676	A	29-11-1989	US	4962138 A	09-10-1990
			AT	122065 T	15-05-1995
			AU	3515089 A	30-11-1989
			DE	68922434 D1	08-06-1995
			DE	68922434 T2	07-09-1995
			EP	0343676 A2	29-11-1989
			ES	2070865 T3	16-06-1995
			JP	2051579 A	21-02-1990
			JP	2691021 B2	17-12-1997
			KR	130893 B1	20-04-1998
			NZ	229299 A	28-05-1991
			US	5079094 A	07-01-1992
			ZA	8904010 A	28-02-1990
US 6077884	A	20-06-2000	AU	5482298 A	03-07-1998
			CA	2242975 A1	18-06-1998
			DE	19751143 A1	28-05-1998
			WO	9825988 A1	18-06-1998
			EP	0883638 A1	16-12-1998
			JP	2000504372 T	11-04-2000